

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 11 月 26 日(26.11.2015)



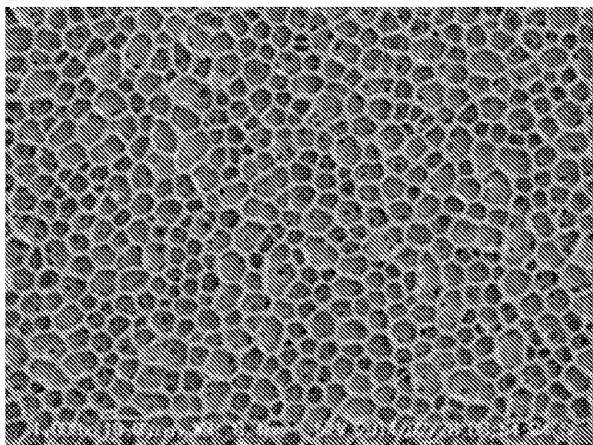
(10) 国際公開番号
WO 2015/178351 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 2/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/064224
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 18 日(18.05.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-104352 2014 年 5 月 20 日(20.05.2014) JP
特願 2014-168462 2014 年 8 月 21 日(21.08.2014) JP
- (71) 出願人: 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/JP];
〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目 6 番 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 本多 勸(HONDA, Susumu); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目 6 番 7 号 帝人株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SEPARATOR FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERIES, METHOD FOR PRODUCING SAME AND NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水系二次電池用セパレータ、その製造方法及び非水系二次電池

[図1]



(57) Abstract: A separator for nonaqueous secondary batteries, which is provided with: a porous base that contains a thermoplastic resin; and a porous layer that is provided on one surface or both surfaces of the porous base and contains a polyvinylidene fluoride resin. The porous layer has a structure wherein a plurality of cells, each of which opened in the direction perpendicular to the surface of the porous layer, are aligned adjacent to each other in the plane direction of the porous layer, and has a contact angle with water of from 115° to 140°.

(57) 要約: 熱可塑性樹脂を含む多孔質基材と、前記多孔質基材の片面又は両面に設けられた、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む多孔質層であって、該多孔質層の面垂直方向に開口したセルが該多孔質層の面方向に隣接して多数並んだ構造を有し、水の接触角が115°~140°である多孔質層と、を備えた非水系二次電池用セパレータ。

WO 2015/178351 A1

明 細 書

発明の名称：

非水系二次電池用セパレータ、その製造方法及び非水系二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系二次電池用セパレータ、その製造方法及び非水系二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される非水系二次電池は、ノートパソコン、携帯電話、デジタルカメラ、カムコーダといった携帯用電子機器の電源として広範に普及している。

[0003] 近年、携帯用電子機器の小型化及び軽量化に伴い、非水系二次電池の外装の簡素化及び軽量化がなされており、外装材としてステンレス製の缶にかわって、アルミ製の缶が開発され、さらに金属製の缶にかわって、アルミラミネートフィルム製のパックが開発されている。ただし、アルミラミネートフィルム製のパックは軟らかいため、該パックを外装材とする電池（所謂、ソフトパック電池）においては、外部からの衝撃や、充放電に伴う電極の膨張及び収縮によって、電極とセパレータとの間に隙間が形成されやすく、サイクル寿命が低下することがある。

[0004] 上記の課題を解決するため、電極とセパレータとの接着性を高める技術が提案されている。その技術の一つとして、ポリオレフィン微多孔膜等からなる基材上にポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む多孔質層を備えたセパレータが知られている（例えば、特許文献1～4参照）。このセパレータは、電極を重ねてプレス又は熱プレスすると、多孔質層を介して電極へ良好に接着するので、電池のサイクル寿命を向上させ得る。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-356102号公報

特許文献2：国際公開第2005/049318号

特許文献3：特許第4988972号公報

特許文献4：特開2013-54972号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、ポリフッ化ビニリデン系樹脂は帯電しやすい樹脂であるため、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む多孔質層は静電気を帯びやすく、該多孔質層を備えたセパレータはハンドリング性に劣る場合がある。その結果、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む多孔質層を備えたセパレータと電極とを重ねて巻き回して電池素子を製造する際、電極とセパレータとが巻ずれを起こし、電池の生産効率が低下するという問題が生じていた。

[0007] 一方で、外装材に電池素子を挿入後、電解液を注液する際、短時間で且つ均一性高くセパレータに電解液が含浸するためには、電解液の濡れ性が高いセパレータが好ましい。

[0008] 本発明の実施形態は、上記状況のもとになされた。

本発明の実施形態は、優れたハンドリング性及び電解液との高い親和性をバランスよく実現した非水系二次電池用セパレータを提供することを目的とする。

さらに、本発明の実施形態は、製造効率高く非水系二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 前記課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

[1] 熱可塑性樹脂を含む多孔質基材と、前記多孔質基材の片面又は両面に設けられた、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む多孔質層であって、該多孔質層の面垂直方向に開口したセルが該多孔質層の面方向に隣接して多数並んだ構造を有し、水の接触角が $115^{\circ} \sim 140^{\circ}$ である多孔質層と、を備えた非水系二次電池用セパレータ。

[2] 前記セルの開口部の平均径が $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ である、[1]

に記載の非水系二次電池用セパレータ。

〔３〕 前記多孔質層の空孔率が４０％～８０％である、〔１〕又は〔２〕に記載の非水系二次電池用セパレータ。

〔４〕 前記多孔質層上で測定した帯電減衰半減期が３００秒以下である、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

〔５〕 電解液に浸したときに動的濡れ張力が１．５ｍＮになるまでの時間が１０秒以下である、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

〔６〕 前記多孔質層が、ＨＬＢ値が５．０～８．０である界面活性剤をさらに含み、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂と前記界面活性剤とが前記多孔質層の内部において混在している、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

〔７〕 前記多孔質層において、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂と前記界面活性剤との質量比が９９．９：０．１～９５．０：５．０である、〔６〕に記載の非水系二次電池用セパレータ。

〔８〕 前記多孔質基材と前記多孔質層との間の剥離強度が０．１Ｎ／ｃｍ～２．０Ｎ／ｃｍである、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

〔９〕 前記多孔質層がフィラーをさらに含む、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

〔１０〕 前記多孔質層を前記多孔質基材の両面に有する、〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

〔１１〕 前記多孔質基材がポリエチレンを含むポリオレフィン微多孔膜である、〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

〔１２〕 前記多孔質基材がポリエチレンとポリプロピレンとを含むポリオレフィン微多孔膜である、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

〔１３〕 〔６〕～〔１２〕のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレー

タを製造する方法であって、ポリフッ化ピニリデン系樹脂とHLB値が5.0～8.0である界面活性剤とを溶媒に溶解させて得た溶液を多孔質基材の片面又は両面に塗工して塗工層を形成する工程と、前記塗工層から前記溶媒を除去して多孔質層を形成する工程と、を有する、非水系二次電池用セパレータの製造方法。

[14] 正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置された[1]～[12]のいずれかに記載の非水系二次電池用セパレータとを備え、リチウムのドーピング・脱ドーピングにより起電力を得る非水系二次電池。

発明の効果

[0010] 本発明の実施形態によれば、優れたハンドリング性及び電解液との高い親和性をバランスよく実現した非水系二次電池用セパレータが提供される。

さらに、本発明の実施形態によれば、製造効率高く非水系二次電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例A1のセパレータを走査型電子顕微鏡で面垂直方向から観察して得た画像である。

[図2]比較例A2のセパレータを走査型電子顕微鏡で面垂直方向から観察して得た画像である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明の実施形態について説明する。これらの説明及び実施例は本発明を例示するものであり、本発明の範囲を制限するものではない。

[0013] 本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

[0014] 本明細書において、「機械方向」とは、長尺な多孔質基材及びセパレータにおいて長尺方向を意味し、「幅方向」とは、「機械方向」に直交する方向を意味する。本明細書において、「機械方向」を「MD方向」とも称し、「幅方向」を「TD方向」とも称する。

[0015] <非水系二次電池用セパレータ>

本開示の非水系二次電池用セパレータ（単に「セパレータ」とも称する。）は、熱可塑性樹脂を含む多孔質基材と、前記多孔質基材の片面又は両面に設けられた、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む多孔質層であって、該多孔質層の面垂直方向に開口したセルが該多孔質層の面方向に隣接して多数並んだ構造（以下「ハニカム構造」とも称する。）を有し、水の接触角が $115^{\circ} \sim 140^{\circ}$ である多孔質層と、を備える。本開示のセパレータにおいて、前記多孔質層は、セパレータの最外層として存在し、電極に接する層である。

[0016] 本開示のセパレータは、熱可塑性樹脂を含む多孔質基材の少なくとも片面にポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む多孔質層を備えたセパレータとして、優れたハンドリング性及び電解液との高い親和性をバランスよく実現する。本開示のセパレータによれば、セパレータと電極とを重ねて巻き回して電池素子を製造する際の不良品発生を抑制でき、電池の製造効率を向上することができる。

[0017] 本開示のセパレータにおいては、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む多孔質層がハニカム構造を有し且つ水の接触角が $115^{\circ} \sim 140^{\circ}$ であることにより、該多孔質層が静電気を帯びにくく且つ電解液に対する該多孔質層の表面の濡れ性が高い。そのため、本開示のセパレータと電極とを重ねて巻き回して電池素子を製造する際に、セパレータの位置ずれが抑制されと考えられる。また、電池素子から巻芯を引き抜く際に巻芯が滑りやすく、電池素子の型崩れが抑制されと考えられる。さらに、本開示のセパレータと電極とを重ねて巻き回して製造した電池素子に電解液を含浸させる際に、短時間で且つ均一性高く含浸することができる。したがって、本開示のセパレータによれば、電池の製造効率を向上することができる。

[0018] セパレータが有する多孔質層の表面の帯電性は、多孔質層上で帯電減衰半減期を測定することにより比較可能である。帯電減衰半減期が小さいほど帯電性が低いことを意味する。

[0019] 本開示のセパレータは、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む多孔質層を少

なくとも片面に最外層として有するので、電極との接着性に優れる。したがって、本開示のセパレータを適用した非水系二次電池は、電池のサイクル寿命が向上する。

[0020] 以下、本開示のセパレータが有する多孔質基材及び多孔質層の詳細を説明する。

[0021] [多孔質基材]

本開示において多孔質基材とは、内部に空孔ないし空隙を有する基材を意味する。このような基材としては、微多孔膜；繊維状物からなる、不織布、紙等の多孔性シート；などが挙げられる。本開示においては、セパレータの薄膜化及び強度の観点で、微多孔膜が好ましい。微多孔膜とは、内部に多数の微細孔を有し、これら微細孔が連結された構造となっており、一方の面から他方の面へと気体あるいは液体が通過可能となった膜を意味する。

[0022] 多孔質基材は、熱可塑性樹脂を含む。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；などが挙げられる。熱可塑性樹脂は、多孔質基材にシャットダウン機能を付与する観点で、融点が200℃未満の熱可塑性樹脂が好ましい。シャットダウン機能とは、電池温度が高まった際に、材料が溶解して多孔質基材の孔を閉塞することによりイオンの移動を遮断し、電池の熱暴走を防止する機能をいう。

[0023] 多孔質基材としては、ポリオレフィンを含む微多孔膜（「ポリオレフィン微多孔膜」という。）が好ましい。ポリオレフィン微多孔膜としては、例えば、従来の電池セパレータに適用されているポリオレフィン微多孔膜が挙げられ、この中から十分な力学特性とイオン透過性を有するものを選択することが好ましい。

[0024] ポリオレフィン微多孔膜は、シャットダウン機能を発現する観点から、ポリエチレンを含むことが好ましく、ポリエチレンの含有量としては95質量％以上が好ましい。

[0025] ポリオレフィン微多孔膜は、高温に曝されたときに容易に破膜しない程度

の耐熱性を付与するという観点では、ポリエチレン及びポリプロピレンを含むポリオレフィン微多孔膜が好ましい。このようなポリオレフィン微多孔膜としては、ポリエチレンとポリプロピレンが1つの層において混在している微多孔膜が挙げられる。該微多孔膜においては、シャットダウン機能と耐熱性の両立という観点から、95質量%以上のポリエチレンと5質量%以下のポリプロピレンとを含むことが好ましい。また、シャットダウン機能と耐熱性の両立という観点では、ポリオレフィン微多孔膜が2層以上の積層構造を備え、少なくとも1層はポリエチレンを含み、少なくとも1層はポリプロピレンを含む構造のポリオレフィン微多孔膜も好ましい。

[0026] ポリオレフィン微多孔膜に含まれるポリオレフィンとしては、重量平均分子量 (Mw) が10万～500万のポリオレフィンが好ましい。重量平均分子量が10万以上であると、十分な力学特性を確保できる。一方、重量平均分子量が500万以下であると、シャットダウン特性が良好であるし、膜の成形がしやすい。

[0027] ポリオレフィン微多孔膜は、例えば、以下の方法で製造可能である。すなわち、熔融したポリオレフィン樹脂をT-ダイから押し出してシート化し、これを結晶化処理した後延伸し、その後、熱処理をして微多孔膜とする方法である。または、流動パラフィンなどの可塑剤と一緒に熔融したポリオレフィン樹脂をT-ダイから押し出し、これを冷却してシート化し、延伸した後、可塑剤を抽出し熱処理をして微多孔膜とする方法である。

[0028] 繊維状物からなる多孔性シートとしては、熱可塑性樹脂の繊維状物からなる、不織布、紙等の多孔性シートが挙げられる。

[0029] 多孔質基材の表面には、多孔質層を形成するための塗工液との濡れ性を向上させる目的で、コロナ処理、プラズマ処理、火炎処理、紫外線照射処理等を施してもよい。

[0030] 多孔質基材の厚さは、良好な力学特性と内部抵抗を得る観点から、3 μm ～25 μm が好ましく、5 μm ～20 μm がより好ましい。

[0031] 多孔質基材のガーレ値 (JIS P 8117 (2009)) は、電池の短

絡防止と十分なイオン透過性を得る観点から、50秒／100cc～400秒／100ccが好ましい。

[0032] 多孔質基材の空孔率は、適切な膜抵抗とシャットダウン機能を得る観点から、20%～60%が好ましい。本開示における多孔質基材の空孔率の測定方法は、後述する。

[0033] 多孔質基材の突刺強度は、製造歩留まりを向上させる観点から、200g以上が好ましい。本開示において多孔質基材の突刺強度は、カトーテック社製KES-G5ハンディー圧縮試験器を用いて、針先端の曲率半径0.5mm、突刺速度2mm／秒の条件で突刺試験を行って測定する最大突刺荷重（g）を指す。

[0034] [多孔質層]

本開示において多孔質層は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含み、多孔質基材の片面又は両面にセパレータの最外層として設けられた層であり、セパレータと電極とを重ねてプレス又は熱プレスしたときに電極と接着する層である。

[0035] 本開示において多孔質層は、多孔質基材の片面のみにあるよりも両面にある方が、電池のサイクル寿命が向上する観点で好ましい。多孔質層が多孔質基材の両面にあると、セパレータの両面が多孔質層を介して両電極とよく接着するからである。

[0036] 本開示において多孔質層は、多孔質層の面垂直方向（即ちセパレータの面垂直方向）に開口したセルが、多孔質層の面方向（即ちセパレータの面方向）に隣接して多数並んだ構造を有する。つまり、多孔質層は、多孔質層の面垂直方向（即ちセパレータの面垂直方向）又はそれに近い方向に立つ網目状の隔壁によって、多数の、開口部を有するセルに区画されている。

[0037] 前記セルの横方向の形状（セルを多孔質層の面方向に切断したときに現われる断面の形状）は限定されない。前記セルの横方向の形状としては、例えば、円形、楕円形、三角形、四角形、五角形、六角形、八角形などが挙げられ、複数種類の形状が混在していてもよい。前記セルの縦方向の形状（セル

を多孔質層の面垂直方向に切断したときに現われる断面の形状)は限定されない。前記セルの縦方向の形状としては、柱状、錐状、テーパ状、逆テーパ状などが挙げられ、複数種類の形状が混在していてもよい。

[0038] 本明細書において、多孔質層の面垂直方向に開口したセルが多孔質層の面方向に隣接して多数並んだ構造を「ハニカム構造」とも称する。本明細書において前記構造を「ハニカム構造」という場合、前記構造を構成するセルの横方向の形状及び縦方向の形状は限定されず、横方向の形状としては、円形、楕円形、三角形、四角形、五角形、六角形、八角形などが含まれ、縦方向の形状としては、柱状、錐状、テーパ状、逆テーパ状などが含まれる。

[0039] 本開示において多孔質層は、ハニカム構造を有することにより、静電気を帯びにくく、また、電解液に対する濡れ性が向上するものと考えられる。

[0040] 本開示において、ハニカム構造を構成するセルの開口部の平均径としては、 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ がより好ましく、 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ が更に好ましい。セルの開口部の平均径が $0.1\mu\text{m}$ 以上であると、ハンドリング性がより良好になるため好ましい。セルの開口部の平均径が $10\mu\text{m}$ 以下であると、電解液の濡れ性がより良好になるため好ましい。セルの開口部の平均径は、走査型電子顕微鏡で多孔質層表面を観察し、得られた画像からセルを任意に20個選び、各セルの開口部の内縁それぞれについて最大径及び最小径を求めて $\{(\text{最大径} + \text{最小径}) / 2\}$ を算出し、20個の平均値をセルの開口部の平均径とする。

[0041] 本開示において、ハニカム構造を構成するセルは、多孔質層を貫通する孔でもよいし、多孔質層を貫通していない窪みでもよい。前記セルが多孔質層を貫通していない窪みである場合、前記セルの空孔と多孔質基材表面との間に、多孔質層の一部として、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む薄い層状領域が存在する。多孔質層と多孔質基材との接着性の観点では、前記セルは、多孔質層を貫通していない窪みであることが好ましい。

[0042] 本開示のセパレータは、多孔質層においてハニカム構造を構成するセルの空孔と、多孔質基材の微細孔とが連結されており、セパレータの一方の面が

ら他方の面へと気体あるいは液体が通過可能となっている。前記セルが多孔質層を貫通していない窪みである場合は、前記セルの空孔と多孔質基材表面との間にある層状領域が内部に多数の微細孔を有し、該微細孔によって前記セルの空孔と多孔質基材の微細孔とが連結されていることが好ましい。

[0043] 本開示における多孔質層の実施形態の好ましい一例としては、多孔質基材と接する層状領域であって、内部に多数の微細孔を有する層状領域と、前記層状領域の上に存在するハニカム構造と、を備えた多孔質層が挙げられる。

[0044] 本開示のセパレータにおいて、一方の面から他方の面へと気体あるいは液体が通過可能となっていることは、ガーレ値を参考にして確認することができる。具体的には、セパレータのガーレ値から多孔質基材のガーレ値を減算した値が、1800秒/100cc以下であることが好ましく、1500秒/100cc以下であることがより好ましく、1000秒/100cc以下であることが更に好ましく、900秒/100cc以下であることが更に好ましく、800秒/100cc以下であることが更に好ましい。

[0045] 本開示において、ハニカム構造を構成する隔壁（即ち、多孔質層を多数のセルに区画している隔壁）の厚さは、例えば0.1 μ m～2 μ mである。ハニカム構造を構成する隔壁には多数の微細孔が存在していることが好ましく、該微細孔によって隣り合うセルの空孔どうしが連結されていることが好ましい。

[0046] 本開示において多孔質層は、その表面において、水の接触角が115°～140°である。多孔質層表面における水の接触角が115°より小さい場合は、静電気を帯びやすくハンドリング性に難がある。この観点で、水の接触角は、115°以上であり、120°以上であることがより好ましい。一方、多孔質層表面における水の接触角が140°より大きい場合は、電解液との濡れ性が十分でない。この観点で、水の接触角は、140°以下であり、135°以下であることがより好ましい。

[0047] 本開示において水の接触角は、接触角計（例えば、協和界面科学社製DropMaster DM-301）を使用し、水として蒸留水を用い、シリン

ジを用いて多孔質層の表面に 1 μ L の水滴を形成し測定する。

[0048] 多孔質層におけるハニカム構造の有無、ハニカム構造を構成するセルの大きさ、及び多孔質層表面の水の接触角は、多孔質層を多孔質基材上に形成する際の諸条件によって制御可能である。詳しくは、後述するセパレータの製造方法の説明で述べる。

[0049] 本開示において多孔質層は、電解液との濡れ性及びイオン透過性の観点から、空孔率が 40%～80%であることが好ましい。本開示における多孔質層の空孔率の測定方法は、後述する。

[0050] 多孔質層の厚さは、電極との接着性及びイオン透過性の観点から、多孔質基材の片面において、0.5 μ m 以上が好ましく、1 μ m 以上がより好ましく、1.5 μ m 以上が更に好ましく、5 μ m 以下が好ましく、4 μ m 以下がより好ましく、3 μ m 以下が更に好ましい。

[0051] 本開示において多孔質層は、多孔質基材の片面又は両面に設けられ、少なくともポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む多孔質層である。本開示において多孔質層は、さらに、ポリフッ化ビニリデン系樹脂以外のその他の樹脂やフィラー等の他の成分を含んでもよい。

[0052] 多孔質層に含まれるポリフッ化ビニリデン系樹脂の質量は、電極との接着性及びイオン透過性の観点から、多孔質基材の片面において、0.5 g/m²～3.0 g/m²が好ましく、0.5 g/m²～1.5 g/m²がより好ましい。多孔質基材の両面に多孔質層を形成する場合、多孔質層に含まれるポリフッ化ビニリデン系樹脂の質量は、両面の合計として、1.0 g/m²～6.0 g/m²が好ましく、1.0 g/m²～3.0 g/m²がより好ましい。

[0053] [ポリフッ化ビニリデン系樹脂]

本開示において、ポリフッ化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデンの単独重合体（即ちポリフッ化ビニリデン）；フッ化ビニリデンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体（ポリフッ化ビニリデン共重合体）；これらの混合物；が挙げられる。フッ化ビニリデンと共重合可能なモノマーとしては、例えば、テトラフロロエチレン、ヘキサフロロプロピレン、トリフロ

ロエチレン、トリクロロエチレン、フッ化ビニル等が挙げられ、1種又は2種以上を用いることができる。ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、構成単位としてフッ化ビニリデンを70mol%以上含有することが好ましく、電極との接合工程において十分な力学物性を確保するという観点で、フッ化ビニリデンを94mol%以上含有することが好ましい。

[0054] 本開示においてポリフッ化ビニリデン系樹脂は、重量平均分子量(Mw)が10万～300万の範囲であることが好ましい。重量平均分子量が10万以上であると、電極に対する多孔質層の接着力がよりよい傾向にある。この観点で、重量平均分子量は40万以上であることがより好ましい。一方、重量平均分子量が300万以下であると、塗工液の粘度が抑えられ成形性がよく、多孔質層の多孔化が良好である。この観点で、重量平均分子量は200万以下がより好ましく、120万以下が更に好ましい。ポリフッ化ビニリデン系樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC法)により求めることができる。比較的分子量の高いポリフッ化ビニリデン系樹脂は、乳化重合又は懸濁重合により得ることができ、懸濁重合により得ることが好ましい。

[0055] [その他の樹脂]

本開示において多孔質層は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂以外のその他の樹脂を含んでもよい。その他の樹脂としては、フッ素系ゴム、アクリル系樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、ビニルニトリル化合物(アクリロニトリル、メタクリロニトリル等)の単独重合体又は共重合体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル(ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等)などが挙げられる。

[0056] 多孔質層におけるその他の樹脂の含有量は、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましく、その他の樹脂は、実質的に含まれていないことが特に好ましい。

[0057] [その他添加物]

本開示においては、多孔質層は、セパレータの滑り性や耐熱性を向上させる目的で、無機物又は有機物からなるフィラーやその他添加物を含んでいてもよい。その場合、本開示の効果を阻害しない程度の含有量や粒子サイズとすることが好ましい。

[0058] フィラーの平均粒子径は、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。その下限値としては $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、上限値としては $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

[0059] フィラーの粒度分布は、 $0.1\text{ }\mu\text{m} < d_{90} - d_{10} < 3\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。ここで、 d_{10} は、小さな粒子側から起算した重量累積粒度分布において、累積10%の平均粒子径(μm)を表し、 d_{90} は、累積90%の平均粒子径(μm)を表す。粒度分布の測定は、例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置(シスメックス社製マスターサイザー2000)を用い、分散媒としては水を用い、分散剤として非イオン性界面活性剤Triton X-100を微量用いる方法が挙げられる。

[0060] [無機フィラー]

本開示における無機フィラーとしては、電解液に対して安定であり、且つ、電気化学的に安定な無機フィラーが好ましい。具体的には例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化クロム、水酸化ジルコニウム、水酸化セリウム、水酸化ニッケル、水酸化ホウ素等の金属水酸化物；シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化マグネシウム等の金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩；ケイ酸カルシウム、タルク等の粘土鉱物；などが挙げられる。無機フィラーは、金属水酸化物及び金属酸化物の少なくとも一種を含むことが好ましく、難燃性付与や除電効果の観点から、金属水酸化物の少なくとも一種を含むことがより好ましく、水酸化マグネシウムを含むことが更に好ましい。これらの無機フィラーは、1種を単独で使用しても2種以上を組み合わせ使用してもよい。無機フィラーは、シランカップリング剤等により表面修飾されたものでもよい。

[0061] 無機フィラーの粒子形状には制限はなく、球に近い形状でもよく、板状の形状でもよいが、電池の短絡抑制の観点からは、板状の粒子や、凝集していない一次粒子であることが好ましい。

[0062] 本開示において、多孔質層における無機フィラーの含有量は、1質量%～95質量%であることが好ましく、5質量%～80質量%であることがより好ましく、10質量%～50質量%であることが更に好ましい。

[0063] [有機フィラー]

本開示における有機フィラーとしては、例えば、架橋ポリメタクリル酸メチル等の架橋アクリル系樹脂、架橋ポリスチレンなどが挙げられ、架橋ポリメタクリル酸メチルが好ましい。

[0064] [HLB値が5.0～8.0である界面活性剤]

本開示における多孔質層は、セパレータのイオン透過性が向上する観点で、HLB値が5.0～8.0である界面活性剤を含み、多孔質層の内部において該界面活性剤とポリフッ化ビニリデン系樹脂とが混在していることが好ましい。上記界面活性剤が多孔質層と多孔質基材との間の界面に存在し機能することにより、セパレータのイオン透過性が向上すると考えられる。

[0065] 本開示において、HLB値 (hydrophile - lipophile balance value) とは、界面活性剤の親水性と親油性の程度を表す値であり、下記式により算出する値である。

[0066] $HLB値 = 20 \times \text{親水部の式量の総和} / \text{分子量}$

[0067] 本開示において、HLB値が5.0～8.0である界面活性剤は、複数種の界面活性剤を混合した混合界面活性剤でもよい。混合界面活性剤のHLB値は、成分界面活性剤それぞれのHLB値を質量百分率で重みづけした算術平均である。

[0068] 本開示においては、例えば、ポリオキシエチレン脂肪酸ジエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキ

シプロピレンブロックポリマー等から、HLB値が5.0～8.0である界面活性剤を選択すること、又は、上記化合物等を複数種組み合わせて、HLB値が5.0～8.0である界面活性剤を調製すること、が好ましい。本開示においては、ソルビタン脂肪酸エステルから、HLB値が5.0～8.0である界面活性剤を選択すること、又は、ソルビタン脂肪酸エステルを複数種組み合わせて、HLB値が5.0～8.0である界面活性剤を調製すること、がより好ましい。

[0069] 多孔質層におけるポリフッ化ビニリデン系樹脂とHLB値が5.0～8.0である界面活性剤との質量比は、99.9：0.1～95.0：5.0が好ましい。前記界面活性剤の質量比が0.1以上であると、多孔質層のイオン透過性が向上する。この観点で前記界面活性剤の質量比は0.2以上であることがより好ましい。一方、前記界面活性剤の質量比が5.0以下であると、多孔質基材と多孔質層との間の剥離強度が確保される。この観点で前記界面活性剤の質量比は3.0以下であることがより好ましい。したがって、前記質量比は、99.9：0.1～95.0：5.0が好ましく、99.9：0.1～97.0：3.0がより好ましく、99.8：0.2～97.0：3.0が更に好ましい。

[0070] 本開示における多孔質層は、各種の分散剤を含んでいてもよく、分散剤は、例えば、多孔質層を形成するための塗工液に対して、分散性、塗工性及び保存安定性を向上させる目的で添加される。また、本開示における多孔質層には、湿潤剤、消泡剤、pH調整剤等の各種添加剤が含まれていてもよく、これらは、塗工液に対して、例えば、多孔質基材との馴染みをよくする目的、塗工液へのエア噛み込みを抑制する目的、又はpH調整剤の目的で添加される。

[0071] [非水系二次電池用セパレータの諸特性]

本開示のセパレータの膜厚は、電池のエネルギー密度及び出力特性の観点から、30 μm 以下が好ましく、25 μm 以下がより好ましい。

[0072] 本開示のセパレータの突刺強度は、250 g～1000 gが好ましく、3

00g～600gがより好ましい。セパレータの突刺強度の測定方法は、多孔質基材の突刺強度の測定方法と同様である。

[0073] 本開示のセパレータの空孔率は、電極との接着性、ハンドリング性、イオン透過性、及び力学特性の観点から、30%～60%が好ましい。本開示におけるセパレータの空孔率の測定方法は、多孔質基材の空孔率の測定方法（後述）と同様である。

[0074] 本開示のセパレータのガーレ値（JIS P8117（2009））は、イオン透過性と機械強度とのバランスの観点で、50秒/100cc～1500秒/100ccが好ましく、100秒/100cc～1500秒/100ccがより好ましく、500秒/100cc～1500秒/100ccが更に好ましい。

[0075] 本開示のセパレータに含まれる水分量（質量基準）は1000ppm以下が好ましい。セパレータの水分量が少ないほど、電池において電解液と水との反応を抑えることができ、電池内でのガス発生を抑えることができ、電池のサイクル特性が向上する。この観点で、セパレータに含まれる水分量（質量基準）は800ppm以下がより好ましく、500ppm以下が更に好ましい。

[0076] 本開示のセパレータにおいて、多孔質層と多孔質基材との間の剥離強度は、電極との接着性及びイオン透過性の観点から、0.1N/cm～2.0N/cmが好ましい。前記剥離強度が0.1N/cm以上であると、多孔質層と多孔質基材との接着性に優れ、その結果、電極とセパレータとの接着性が良好となる。この観点から、前記剥離強度は、0.1N/cm以上が好ましく、0.2N/cm以上がより好ましく、0.3N/cm以上が更に好ましく、0.4N/cm以上が更に好ましい。前記剥離強度が2.0N/cm以下であると、セパレータのイオン透過性に優れる。この観点から、前記剥離強度は、2.0N/cm以下が好ましく、1.5N/cm以下がより好ましい。本開示における剥離強度の測定方法は、後述する。

[0077] 本開示のセパレータは、多孔質層上で測定した帯電減衰半減期が300秒

以下であることが好ましい。多孔質層上で測定した帯電減衰半減期が300秒以下であることで、静電気に起因するハンドリング性の悪化を抑制することができる。その結果、セパレータと電極とを重ねて巻き回して電池素子を製造する際に不良品の発生を抑制することができ、電池の製造効率を向上することができる。この観点では、多孔質層上で測定した帯電減衰半減期の値は、低いほど好ましい。

[0078] 本開示において、セパレータの帯電減衰半減期の測定方法は、以下の通りである。

セパレータをMD方向45mm×TD方向45mmの大きさに3枚切り出して、これを試験片とする。試験片をドライルーム（露点-60℃）に1時間放置した後、静電気除去器で10秒間除電して、次いでシシド静電気株式会社製STATIC HONESTMETER TYPE H-0110を用いて、多孔質層上で帯電減衰半減期（秒）を測定する。試験片3枚についてそれぞれ帯電減衰半減期を測定し、測定値を平均する。

[0079] 本開示のセパレータは、短時間で且つ均一性高く電解液を含浸し十分な電池性能を得る観点から、電解液に浸したときに動的濡れ張力が1.5mNになるまでの時間が10秒以下であることが好ましく、5秒以下であることがより好ましい。この観点では、上記時間は、短いほど好ましい。

[0080] 本開示において、上記時間の測定方法は、以下の通りである。

セパレータをMD方向25mm×TD方向25mmの大きさに3枚切り出して、これを試験片とする。ウィルヘルミィ法を適用した動的濡れ性試験機（株式会社レスカ製WET-6200）を用いて、室温にて試験片を電解液に浸漬し、動的濡れ張力が1.5mNになるまでの時間（秒）を測定する。電解液としては、1MLiBF₄-エチレンカーボネート：メチルエチルカーボネート=3：7（質量比）を用いる。試験片3枚についてそれぞれ上記時間を測定し、測定値を平均する。

[0081] セパレータの帯電減衰半減期および濡れ性は、例えば、多孔質層にハニカム構造を備えること、ハニカム構造を構成するセルの大きさ、多孔質層に含

まれる成分、多孔質層の厚さ等により制御可能である。

[0082] <非水系二次電池用セパレータの製造方法>

本開示のセパレータは、例えば、少なくともポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む塗工液を多孔質基材上に塗工し塗工層を形成し、次いで塗工層に含まれるポリフッ化ビニリデン系樹脂を固化させることで、多孔質層を多孔質基材上に形成する方法で製造できる。ハニカム構造を有する多孔質層を形成する方法としては、具体的には、下記 (i) ~ (iii) の方法が挙げられ、中でも下記 (i) の方法が好ましい。

[0083] (i) ポリフッ化ビニリデン系樹脂を、良溶媒と貧溶媒とを混合した混合溶媒に溶解して、塗工液を作製すること、塗工液を多孔質基材上に塗工し塗工層を形成すること、及び、塗工層から良溶媒を選択的に除去することにより相分離現象を誘発した後、塗工層から貧溶媒を除去すること、を含む方法。

[0084] (ii) ポリフッ化ビニリデン系樹脂を、孔形成剤を含む良溶媒に溶解して、塗工液を作製すること、塗工液を多孔質基材上に塗工し塗工層を形成すること、及び、塗工層から良溶媒を選択的に除去することによりポリフッ化ビニリデン系樹脂及び孔形成剤を固化させた後、孔形成剤を孔形成剤の良溶媒により除去すること、を含む方法。

[0085] (iii) ポリフッ化ビニリデン系樹脂を良溶媒に溶解して塗工液を作製すること、塗工液を多孔質基材上に塗工し塗工層を形成すること、及び、塗工層の周囲の温度及び湿度を制御することにより相分離現象を誘発した後、塗工層から良溶媒を除去すること、を含む方法。

[0086] 上記 (i) の方法の場合、塗工液に用いる良溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、フッ素系溶剤及びこれらの混合物などが挙げられる。中でも、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフランが好ましい。塗工液に用いる貧溶媒としては、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を溶解しないものであれば特に限定されず、水、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ト

ルエン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン、エチルベンゼン及びこれらの混合物などが挙げられる。貧溶媒は、安定的に塗工できる塗工液が確保できる適量を添加することが好ましい。塗工層からまず良溶媒を選択的に除去する観点で、乾燥雰囲気において良溶媒が貧溶媒より先に揮発することが好ましく、したがって、良溶媒の沸点は貧溶媒の沸点よりも低いことが好ましい。

[0087] 上記 (i) の方法の場合、塗工液中のポリフッ化ビニリデン系樹脂の含有量は、1 質量%～20 質量%であることが好ましい。塗工液における良溶媒と貧溶媒の質量比は、80 : 20～99.5 : 0.5であることが好ましく、90 : 10～99 : 1であることがより好ましい。上記 (i) の方法において、溶媒の種類、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の種類、塗工液の組成、多孔質層の厚さ、多孔質層の塗工量、乾燥雰囲気及び乾燥条件（温度、速度）等を適宜選択することにより、ハニカム構造及び微細な多孔構造を制御することができる。

[0088] 上記 (ii) の方法の場合、塗工液に用いる良溶媒としては、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を溶解する溶媒であれば特に限定されず、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、フッ素系溶剤などが挙げられる。中でも、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフランが好ましい。塗工液に用いる孔形成剤としては、良溶媒に溶解しないものであれば特に限定されず、NaCl 等の水に溶解する無機塩、シリカ等の強酸に溶解する金属酸化物及びこれらの混合物などが挙げられる。

[0089] 上記 (ii) の方法の場合、塗工液中のポリフッ化ビニリデン系樹脂の含有量は、1 質量%～20 質量%であることが好ましい。塗工液におけるポリフッ化ビニリデン系樹脂と孔形成剤の質量比は、10 : 90～90 : 10であ

ることが好ましく、20:80~80:20であることがより好ましい。上記(ii)の方法において、溶媒の種類、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の種類、孔形成剤の種類、塗工液の組成、多孔質層の厚さ、多孔質層の塗工量、乾燥雰囲気及び乾燥条件(温度、速度)等を適宜選択することにより、ハニカム構造及び微細な多孔構造を制御することができる。

[0090] 上記(iii)の方法の場合、塗工液に用いる良溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、フッ素系溶剤及びこれらの混合物などが挙げられる。中でも、フッ素系溶剤が好ましい。上記(iii)の方法の場合、塗工層表面において、水滴の濃縮、水滴の成長、及び毛細管現象による水滴のパッキングが生じ、ハニカム構造のテンプレートが形成される。続いて、良溶媒が揮発した後、水滴が揮発することで、ハニカム構造が形成される。したがって、塗工液に用いる良溶媒としては、水と相溶性がなく、水よりも沸点の低い溶媒が好ましい。

[0091] 上記(iii)の方法の場合、塗工液中のポリフッ化ビニリデン系樹脂の含有量は、1質量%~20質量%であることが好ましい。上記(iii)の方法において、溶媒の種類、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の種類、塗工液の組成、多孔質層の厚さ、多孔質層の塗工量、乾燥雰囲気及び乾燥条件(温度、速度)等を適宜選択することにより、ハニカム構造及び微細な多孔構造を制御することができる。

[0092] 上記(i)~(iii)の方法において、多孔質層にフィラーやその他添加物を含有させる場合は、塗工液中に溶解又は分散させればよい。塗工液は、界面活性剤等の分散剤、増粘剤、湿潤剤、消泡剤、pH調整剤等を含有していてもよい。これらの添加剤は、非水系二次電池の使用範囲において電気化学的に安定で電池内反応を阻害しないものであれば、残存するものであってもよい。

[0093] 多孔質層として、ポリフッ化ビニリデン系樹脂とHLB値が5.0~8.0である界面活性剤とが内部に混在している多孔質層を形成する場合は、上記(i)~(iii)の方法において、ポリフッ化ビニリデン系樹脂およびHL

B値が5.0～8.0である界面活性剤を溶媒に溶解させて塗工液を作製すればよい。

[0094] 上記(i)～(iii)の方法において、多孔質基材への塗工液の塗工方法としては、ナイフコーター法、グラビアコーター法、マイヤーバー法、ダイコーター法、リバースロールコーター法、ロールコーター法、スクリーン印刷法、インクジェット法、スプレー法、ディップ法等が挙げられる。多孔質層を多孔質基材の両面に形成する場合、塗工液を片面ずつ塗工してもよいが、塗工液を両面に同時に塗工することが生産性の観点から好ましい。

[0095] <非水系二次電池>

本開示の非水系二次電池は、リチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水系二次電池であり、正極と、負極と、本開示の非水系二次電池用セパレータとを備える。ドーブとは、吸蔵、担持、吸着、又は挿入を意味し、正極等の電極の活物質にリチウムイオンが入る現象を意味する。

[0096] 本開示の非水系二次電池は、正極と、負極と、正極及び負極の間に配置されたセパレータとを備える。本開示の非水系二次電池は、例えば、負極と正極とがセパレータを介して対向した電池素子が電解液と共に外装材内に封入された構造を有する。本開示の非水系二次電池は、非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池に好適である。

[0097] 本開示の非水系二次電池は、セパレータとして本開示のセパレータを用いることにより、高い製造効率で製造することができる。

[0098] 以下、本開示の非水系二次電池が備える正極、負極、電解液及び外装材の態様例を説明する。

[0099] 正極は、例えば、正極活物質及びバインダ樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造である。活物質層は、さらに導電助剤を含んでもよい。正極活物質としては、例えばリチウム含有遷移金属酸化物等が挙げられ、具体的には LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ 等が挙げられる。バインダ樹脂としては、例え

ばポリフッ化ビニリデン系樹脂などが挙げられる。導電助剤としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛粉末といった炭素材料が挙げられる。集電体としては、例えば厚さ $5\ \mu\text{m}$ ～ $20\ \mu\text{m}$ の、アルミ箔、チタン箔、ステンレス箔等が挙げられる。

[0100] 本開示の非水系二次電池において、セパレータの多孔質層を正極側に配置した場合、当該層が耐酸化性に優れるため、 $4.2\ \text{V}$ 以上の高電圧で作動可能な $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ といった正極活物質を適用しやすく有利である。

[0101] 負極は、例えば、負極活物質及びバインダ樹脂を含む活物質層が集電体上に成形された構造である。活物質層は、さらに導電助剤を含んでもよい。負極活物質としては、リチウムを電気化学的に吸蔵し得る材料が挙げられ、具体的には例えば、炭素材料；ケイ素、スズ、アルミニウム等とリチウムとの合金；などが挙げられる。バインダ樹脂としては、例えばポリフッ化ビニリデン系樹脂、スチレンーブタジエンゴムなどが挙げられる。導電助剤としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛粉末といった炭素材料が挙げられる。集電体としては、例えば厚さ $5\ \mu\text{m}$ ～ $20\ \mu\text{m}$ の、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔等が挙げられる。また、上記の負極に代えて、金属リチウム箔を負極として用いてもよい。

[0102] 電解液は、例えば、リチウム塩を非水系溶媒に溶解した溶液である。リチウム塩としては、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等が挙げられる。非水系溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、フロロエチレンカーボネート、ジフロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びそのフッ素置換体等の鎖状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル；などが挙げられ、これらは単独で用いても混合して用いてもよい。電解液としては、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを質量比（環状カーボネート：鎖状カーボネート） $20:80$ ～ $40:60$ で混合し、リチウム塩を

0.5 M～1.5 M溶解したものが好ましい。

[0103] 外装材としては、金属缶やアルミラミネートフィルム製パック等が挙げられる。電池の形状としては、角型、円筒型、コイン型等が挙げられ、本開示のセパレータはいずれの形状にも好適である。

[0104] 本開示の非水系二次電池は、例えば、正極と負極との間に本開示のセパレータを配置した積層体に、電解液を含浸させて外装材（例えば、アルミラミネートフィルム製パック）に収容し、前記外装材の上から前記積層体を熱プレスすることで製造することができる。

[0105] 非水系二次電池を製造する際において、正極と負極との間にセパレータを配置する方式は、正極、セパレータ、負極をこの順に少なくとも1層ずつ積層する方式（所謂スタック方式）でもよく、正極、セパレータ、負極、セパレータをこの順に重ね、長さ方向に巻き回す方式でもよい。

実施例

[0106] 以下に実施例を挙げて、本開示のセパレータ及び非水系二次電池をさらに具体的に説明する。ただし、本開示のセパレータ及び非水系二次電池は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0107] <測定方法>

各実施例及び比較例で適用した測定方法は、以下のとおりである。

[0108] [膜厚]

多孔質基材及びセパレータの膜厚（ μm ）は、接触式の厚み計（ミットヨ社製L I T E M A T I C）を用いて20点を測定し、これを平均することで求めた。測定端子として直径5 mmの円柱状の端子を用い、測定中に7 gの荷重が印加されるように調整した。

多孔質層の塗工厚（ μm ）は、セパレータの膜厚から多孔質基材の膜厚を減算して求めた。

[0109] [目付]

目付（ 1 m^2 当たりの質量）は、セパレータを $10\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ に切り出してその質量を測定し、この質量を面積で除することで求めた。

[0110] [多孔質層の塗工量]

多孔質層の塗工量 (g/m^2) は、セパレータの目付から多孔質基材の目付を減算して求めた。

[0111] [ガーレ値]

多孔質基材及びセパレータのガーレ値 (秒/ 100cc) は、JIS P 8117 (2009) に従い、ガーレ式デンソメータ (東洋精機社製 G-B 2C) を用いて測定した。

[0112] [空孔率]

多孔質基材及び多孔質層の空孔率は、下記の算出方法に従って求めた。

構成材料が a、b、c、 $\dots$ 、n であり、各構成材料の質量が W_a 、 W_b 、 W_c 、 $\dots$ 、 W_n (g/cm^2) であり、各構成材料の真密度が d_a 、 d_b 、 d_c 、 $\dots$ 、 d_n (g/cm^3) であり、厚さを t (cm) としたとき、空孔率 ε (%) は以下の式より求められる。

$$\varepsilon = \{1 - (W_a/d_a + W_b/d_b + W_c/d_c + \dots + W_n/d_n) / t\} \times 100$$

[0113] [セルの開口部の平均径]

走査型電子顕微鏡 (キーエンス社製 3Dリアルサーフェスビュー顕微鏡 VE-8800) を使用してセパレータの表面を観察した。得られた画像からセルを任意に 20 個選び、各セルの開口部の内縁それぞれについて最大径及び最小径を求めて $\{(最大径 + 最小径) / 2\}$ を算出し、20 個の平均値をセルの開口部の平均径とした。

[0114] [水の接触角]

協和界面科学社製の接触角計 DropMaster DM-301 を使用して、多孔質層表面の水の接触角を測定した。水として蒸留水を用い、シリンジを用いてセパレータの表面に $1\mu\text{L}$ の水滴を形成し、接触角の測定を行った。10 個の水滴について接触角の測定を行い、平均値を算出した。

[0115] [帯電減衰半減期]

セパレータを MD 方向 $45\text{mm} \times$ TD 方向 45mm の大きさに 3 枚切り出

して、これを試験片とした。試験片をドライルーム（露点 -60°C ）に1時間放置した後、静電気除去器で10秒間除電して、次いでシシド静電気株式会社製STATIC HONESTMETER TYPE H-0110を用いて、帯電減衰半減期（秒）を測定した。試験片3枚の測定値を平均し、セパレータの帯電減衰半減期（秒）とした。

[0116] [電解液との濡れ性]

セパレータをMD方向25mm×TD方向25mmの大きさに3枚切り出し、これを試験片とした。動的濡れ性試験機（株式会社レスカ製WET-6200）を用いて、室温にて試験片を電解液（1M LiBF_4 -エチレンカーボネート：メチルエチルカーボネート=3：7（質量比））に浸漬し、動的濡れ張力が1.5mNになるまでの時間（秒）を測定した。試験片3枚の測定値を平均し、これをセパレータの濡れ性の指標とした。

[0117] [剥離強度]

セパレータの両面に3M社製のメンディングテープを長さ方向がセパレータのMD方向に一致するように張り付けた。両面にメンディングテープが張り付いたセパレータを10mm幅に3枚切り出し、これを試験片とした。試験片の長さ方向（即ちセパレータのMD方向）の一端から、メンディングテープを直下の多孔質層と共に少し剥がし、2つに分離した端部をテンシロン（オリエンテック社製RTC-1210A）に把持させてT字剥離試験を行った。T字剥離試験の引張速度は20mm/minとし、多孔質基材から多孔質層が剥離する際の荷重（N）を測定し、測定開始後10mmから40mmまでの荷重を0.4mm間隔で採取しその平均を算出し、さらに試験片3枚の測定値を平均して、セパレータの剥離強度（N/cm）とした。

[0118] <実施例A1>

アセトンと水とを質量比95：5で混合した混合溶媒に、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（PVDF-HFP、アルケマ社製KYNAR2800）を溶解させ塗工液を作製した。塗工液に対するPVDF-HFPの濃度を10質量%とした。

この塗工液を、多孔質基材であるポリエチレン微多孔膜（膜厚 $9.1\ \mu\text{m}$ 、ガーレ値 $160\text{秒}/100\text{cc}$ 、空孔率 33% ）の両面にバーコータ #6 を用いて塗工し、多孔質基材の両面に塗工層を形成した。この塗工層を 60°C で乾燥し、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層を有するセパレータを得た。このセパレータの表面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、多孔質層がハニカム構造を有することを確認した。このセパレータの表面を面垂直方向から観察して得た SEM 画像を図 1 に示す。

[0119] <実施例 A 2>

混合溶媒におけるアセトンと水の質量比を $97.5 : 2.5$ に変更した以外は実施例 A 1 と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層を有するセパレータを得た。このセパレータの表面を SEM で観察し、多孔質層がハニカム構造を有することを確認した。

[0120] <比較例 A 1>

特開 $2004-356102$ 号公報に記載されている実施例に基づいて、下記のとおり、セパレータを作製した。

アセトンとイソプロパノールと水とを質量比 $89.4 : 7.1 : 3.5$ で混合した混合溶媒に、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（PVDF-HFP、アルケマ社製 KYNAR 2800）を溶解させ塗工液を作製した。塗工液に対する PVDF-HFP の濃度を 2.6% とした。

この塗工液を、多孔質基材であるポリエチレン微多孔膜（膜厚 $9.1\ \mu\text{m}$ 、ガーレ値 $160\text{秒}/100\text{cc}$ 、空孔率 33% ）の両面にバーコータ #6 を用いて塗工し、多孔質基材の両面に塗工層を形成した。この塗工層を 60°C で乾燥し、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層を有するセパレータを得た。このセパレータの表面を SEM で観察し、多孔質層がハニカム構造を有しないことを確認した。このセパレータは多孔質層が剥がれやすく、多孔質層及びセパレータの各種物性値を測定することが困難であり、また、このセパレータを用いて電池を作製することができなかった。

[0121] <比較例 A 2>

塗工液における P V D F - H F P の濃度を 1 0 質量%に変更した以外は比較例 A 1 と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層を有するセパレータを得た。このセパレータの表面を S E M で観察し、多孔質層がハニカム構造を有しないことを確認した。このセパレータの表面を面垂直方向から観察して得た S E M 画像を図 2 に示す。

[0122] <比較例 A 3>

ジメチルアセトアミドとトリプロピレングリコールとを質量比 8 : 2 で混合した混合溶媒に、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (P V D F - H F P 、 アルケマ社製 K Y N A R 2 8 0 0) を溶解させ塗工液を作製した。塗工液に対する P V D F - H F P の濃度を 8 質量%とした。

この塗工液を、多孔質基材であるポリエチレン微多孔膜 (膜厚 9 . 1 μ m 、 ガーレ値 1 6 0 秒 / 1 0 0 c c 、 空孔率 3 3 %) の両面に塗工し、多孔質基材の両面に塗工層を形成した。多孔質基材の両面に塗工層を有する複合膜を凝固液 (水 : ジメチルアセトアミド : トリプロピレングリコール = 5 7 : 3 0 : 1 3 [質量比]、液温 4 0 °C) に浸漬し、塗工層に含まれる樹脂を固化させた。次いで、複合膜を水洗し乾燥して、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層を有するセパレータを得た。このセパレータの表面を S E M で観察し、多孔質層がハニカム構造を有しないことを確認した。

[0123] <比較例 A 4>

P V D F - H F P を アルケマ社製 K Y N A R 2 8 0 0 から S o l v a y 社製 S o l e f 2 1 2 1 6 に変更した以外は実施例 A 1 と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層を有するセパレータを得た。このセパレータの表面を S E M で観察し、多孔質層がハニカム構造を有することを確認した。

[0124] <実施例 B 1>

アセトンと水とを質量比 9 5 : 5 で混合した混合溶媒に、ポリフッ化ビニ

リデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（P V D F-H F P、アルケマ社製K Y N A R 2 8 0 0）と、界面活性剤としてソルビタンモノパルミテート（H L B 値 6. 7）とを溶解させ塗工液を作製した。塗工液に含まれる P V D F-H F P とソルビタンモノパルミテートの質量比を 9 9. 8 : 0. 2 とし、塗工液に対する両者の合計濃度を 1 0 質量%とした。

この塗工液を、多孔質基材であるポリエチレン微多孔膜（膜厚 9. 1 μ m、ガーレ値 1 6 0 秒 / 1 0 0 c c、空孔率 3 3 %）の両面にバーコータ # 6 を用いて塗工し、多孔質基材の両面に塗工層を形成した。この塗工層を 6 0 °C で乾燥し、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層を有するセパレータを得た。このセパレータの表面を S E M で観察し、多孔質層がハニカム構造及び微小な多孔構造を有することを確認した。

[0125] <実施例 B 2>

塗工液に含まれる P V D F-H F P とソルビタンモノパルミテートの質量比を 9 9. 5 : 0. 5 に変更した以外は実施例 B 1 と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層を有するセパレータを得た。このセパレータの表面を S E M で観察し、多孔質層がハニカム構造及び微小な多孔構造を有することを確認した。

[0126] <実施例 B 3>

塗工液に含まれる P V D F-H F P とソルビタンモノパルミテートの質量比を 9 9 : 1 に変更した以外は実施例 B 1 と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層を有するセパレータを得た。このセパレータの表面を S E M で観察し、多孔質層がハニカム構造及び微小な多孔構造を有することを確認した。

[0127] <実施例 B 4>

塗工液に含まれる P V D F-H F P とソルビタンモノパルミテートの質量比を 9 8 : 2 に変更した以外は実施例 B 1 と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層を有するセパレータを得た。このセパレータの表面を S E M で観察し、多孔質層がハニカム構造及び微小な多孔構造を有すること

を確認した。

[0128] <実施例 B 5>

アセトンと水とを質量比 95 : 5 で混合した混合溶媒に、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (PVDF-HFP、アルケマ社製 KYNAR 2800) と、界面活性剤としてソルビタンモノパルミテート (HLB 値 6.7) とを溶解させた。この溶液に含まれる PVDF-HFP とソルビタンモノパルミテートの質量比を 99 : 1 とし、この溶液に対する両者の合計濃度を 10 質量%とした。

さらに上記の溶液に、無機フィラーとして水酸化マグネシウム (協和化学社製 キスマ 5 P) を分散させ塗工液を作製した。塗工液に含まれる PVDF-HFP と水酸化マグネシウムの質量比を 80 : 20 とした。

この塗工液を、多孔質基材であるポリエチレン微多孔膜 (膜厚 9.1 μm 、ガーレ値 160 秒/100 cc、空孔率 33%) の両面にバーコータ #6 を用いて塗工し、多孔質基材の両面に塗工層を形成した。この塗工層を 60 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥し、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層を有するセパレータを得た。このセパレータの表面を SEM で観察し、多孔質層がハニカム構造及び微小な多孔構造を有することを確認した。

[0129] <実施例 B 6>

塗工液に含まれる PVDF-HFP と水酸化マグネシウムの質量比を 60 : 40 に変更した以外は実施例 B 5 と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層を有するセパレータを得た。このセパレータの表面を SEM で観察し、多孔質層がハニカム構造及び微小な多孔構造を有することを確認した。

[0130] <実施例 B 7>

界面活性剤としてソルビタンモノパルミテート (HLB 値 6.7) とソルビタントリオレート (HLB 値 1.8) とを質量比 65.3 : 34.7 で用い、塗工液に含まれる PVDF-HFP と界面活性剤の質量比を 99 : 1 に変更した以外は実施例 B 1 と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多

孔質層を有するセパレータを得た。このセパレータの表面をSEMで観察し、多孔質層がハニカム構造及び微小な多孔構造を有することを確認した。

[0131] <実施例B8>

界面活性剤としてソルビタンモノパルミテート（HLB値6.7）とTween80（PEG-20ソルビタンモノオレート、HLB値15.0）とを質量比84.3:15.7で用い、塗工液に含まれるPVDF-HFPと界面活性剤の質量比を99:1に変更した以外は実施例B1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層を有するセパレータを得た。このセパレータの表面をSEMで観察し、多孔質層がハニカム構造及び微小な多孔構造を有することを確認した。

[0132] <実施例B9>

界面活性剤をソルビタンモノパルミテート（HLB値6.7）からソルビタンモノステアレート（HLB値4.7）に変更し、塗工液に含まれるPVDF-HFPと界面活性剤の質量比を99:1に変更した以外は実施例B1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層を有するセパレータを得た。このセパレータの表面をSEMで観察し、多孔質層がハニカム構造及び微小な多孔構造を有することを確認した。

[0133] <実施例B10>

塗工液にソルビタンモノパルミテートを含まない以外は実施例B1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層を有するセパレータを得た。このセパレータを、界面活性剤としてソルビタンモノパルミテート（HLB値6.7）を水に添加した液に浸漬し、多孔質層に界面活性剤を付与したセパレータを得た。このセパレータの多孔質層の内部においては、ポリフッ化ビニリデン系樹脂と上記界面活性剤とが混在した状態になっておらず、上記界面活性剤はポリエチレン微多孔膜と多孔質層との間に介在していない。このセパレータの表面をSEMで観察し、多孔質層がハニカム構造及び微小な多孔構造を有することを確認した。

[0134] <比較例B1>

塗工液に含まれるP V D F－H F Pとソルビタンモノパルミテートの質量比を9 0 : 1 0に変更した以外は実施例B 1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層を有するセパレータを得た。このセパレータの表面をS E Mで観察し、多孔質層がハニカム構造を有さず、微細孔がわずかに形成された構造であることを確認した。

[0135] <比較例B 2>

アセトンとイソプロパノールと水とを質量比8 9 . 4 : 7 . 1 : 3 . 5で混合した混合溶媒に、ポリフッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（P V D F－H F P、アルケマ社製K Y N A R 2 8 0 0）と、界面活性剤としてソルビタンモノパルミテート（H L B値6 . 7）とを溶解させ塗工液を作製した。塗工液に含まれるP V D F－H F Pとソルビタンモノパルミテートの質量比を9 9 : 1とし、塗工液に対する両者の合計濃度を1 0質量%とした。

この塗工液を、多孔質基材であるポリエチレン微多孔膜（膜厚9 . 1 μ m、ガーレ値1 6 0秒／1 0 0 c c、空孔率3 3 %）の両面にバーコータ# 6を用いて塗工し、多孔質基材の両面に塗工層を形成した。この塗工層を6 0℃で乾燥し、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層を有するセパレータを得た。このセパレータの表面をS E Mで観察し、多孔質層がハニカム構造を有していないこと、微細孔が均一性高く分布した多孔構造であることを確認した。

[0136] <比較例B 3>

塗工液に含まれるP V D F－H F Pと水酸化マグネシウムの質量比を4 0 : 6 0に変更した以外は実施例B 5と同様にして、ポリエチレン微多孔膜の両面に多孔質層を有するセパレータを得た。このセパレータの表面をS E Mで観察し、多孔質層がハニカム構造を有していないこと、微細孔が均一性高く分布した多孔構造であることを確認した。

[0137] <電池製造効率の試験>

セパレータ（幅1 0 8 m m）を2枚用意して重ね、MD方向の一端をステ

ンレス製の巻芯に巻きつけた。2枚のセパレータの間に正極（幅106.5 mm）をはさみ、一方のセパレータ上に負極（幅107 mm）を配置し、この積層体を巻回して、巻回電極体を連続的に50個作製した。正極からのセパレータのはみ出し量が1.5 mm±0.3 mmの範囲内であり、負極からのセパレータのはみ出し量が1.0 mm±0.3 mmの範囲内であり、且つ、2枚のセパレータの積層部分がずれていない場合を合格と判断した。一方、上記に該当しない場合は不合格と判断した。そして、合格した巻回電極体の個数割合（%）を算出し、下記のとおり分類した。

A：合格した個数割合が100%

B：合格した個数割合が90%以上100%未満

C：合格した個数割合が90%未満

[0138] <電池性能の試験>

[負極の作製]

負極活物質である人造黒鉛300 g、バインダであるスチレンーブタジエン共重合体の変性体を40質量%含む水溶性分散液7.5 g、増粘剤であるカルボキシメチルセルロース3 g、及び適量の水を双腕式混合機にて攪拌して混合し、負極用スラリーを作製した。この負極用スラリーを負極集電体である厚さ10 μmの銅箔に塗布し、乾燥後プレスして、負極活物質層を有する負極を得た。

[0139] [正極の作製]

正極活物質であるコバルト酸リチウム粉末89.5 g、導電助剤であるアセチレンブラック4.5 g、及びバインダであるポリフッ化ビニリデン6 gを、ポリフッ化ビニリデンの濃度が6質量%となるようにN-メチルピロリドンに溶解し、双腕式混合機にて攪拌し、正極用スラリーを作製した。この正極用スラリーを正極集電体である厚さ20 μmのアルミ箔に塗布し、乾燥後プレスして、正極活物質層を有する正極を得た。

[0140] [電池の作製]

正極と負極にそれぞれリードタブを溶接し、この正極と負極をセパレータ

を介して接合させ電池素子を作製した。この電池素子をアルミパック中に収容し電解液を浸み込ませ、真空シーラーを用いて封入した。電解液としては、 1 M LiPF_6 -エチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート（質量比3：7）を用いた。その後、電池素子および電解液を収容したアルミパックに対して、熱プレス機により熱プレス（荷重：電極 1 cm^2 当たり 20 kg 、温度： 90°C 、プレス時間：2分間）を行い、試験用の二次電池を得た。

[0141] [サイクル特性試験]

試験用二次電池に対して100サイクルの充放電を行い、100サイクル後の容量維持率（%）を求めて、これをサイクル特性の指標とした。この試験において、充電は 0.5 C 又は 1.0 C 且つ 4.2 V の定電流定電圧充電とし、放電は 0.5 C 又は 1.0 C 且つ 2.75 V カットオフの定電流放電とした。実施例A1等においては、充放電の電流を 0.5 C とし、実施例B1等においては、充放電の電流を 1.0 C とした。

[0142] [セパレータと電極との接着性の確認]

サイクル特性試験後の試験用二次電池を解体し、セパレータと電極との接着性を、接着力及び均一性の観点から確認した。

[0143] -接着力-

アルミパックから電池素子を取り出し、2つに切り分け、試験片を2個得た。1個の試験片で正極の180度剥離試験を行い、もう1個の試験片で負極の180度剥離試験を行った。180度剥離試験は、テンシロン（オリエンテック社製RTC-1210A）を用いて引張速度 20 mm/min の条件で行った。試験片から正極又は負極が剥離する際の荷重（N）を測定し、測定開始後 10 mm から 40 mm までの荷重を 0.4 mm 間隔で採取しその平均値を算出した。そして、正極及び負極のそれぞれについて、実施例A1又は実施例B1の平均値を100として、その他の実施例及び比較例の相対値を算出した。

[0144] -均一性-

180度剥離試験を終えた後の正極および負極について、セパレータと接していた側の表面を目視で観察し、下記のとおり分類した。

G1：セパレータの多孔質層がほぼ全て電極表面に付着していた。均一性は良好である。

G2：セパレータの多孔質層の大部分が電極表面に付着しているが、一部破損している。

NG：セパレータの多孔質層の大部分が180度剥離試験の際に著しく破損し、ほとんど電極表面に付着していない。均一性は不良である。

[0145] 表1及び表3に、各実施例及び各比較例のセパレータの各種物性値を示す。多孔質層がハニカム構造を有しない比較例においては、セルの開口部の平均径の代わりに、多孔質層表面に存在する微細孔の平均径を記す。

表2及び表4に、各実施例及び各比較例のセパレータを用いて作製した二次電池の評価結果を示す。

[0146]

[表1]

	多孔質層						セパレータ					
	塗工厚 (両面 合計)	塗工量 (両面 合計)	空孔率	ハニカム 構造	セルの 開口部の 平均径	水の 接触角	目付	膜厚	ガーレー値	帯電減衰 半減期	電解液 濡れ性	剥離強度
			%									
実施例A1	4.5	2.7	67.1	有り	4.1	129	8.4	13.6	1257	276	4.0	0.84
実施例A2	4.6	2.6	68.1	有り	4.3	135	8.4	13.7	1210	265	3.8	0.81
比較例A2	2.4	2.1	52.0	なし	0.5	111	7.8	11.5	530	449	3.3	0.68
比較例A3	2.4	2.1	51.8	なし	0.2	95	7.6	11.5	210	954	3.3	0.22
比較例A4	1.9	2.3	30.8	有り	2.5	113	8.1	11.0	5000以上	492	11.7	1.15

[0147]

[表2]

	電池製造 効率	サイクル特性 (容量維持率)	正極との接着性		負極との接着性	
			接着力	均一性	接着力	均一性
実施例A1	A	89%	100	G1	100	G1
実施例A2	A	90%	100	G1	100	G1
比較例A2	C	86%	86	G1	85	G1
比較例A3	C	90%	98	G1	99	G1
比較例A4	C	85%	95	G1	96	G1

[0148]

[表3]

	多孔質層										セパレータ							
	PVDF系樹脂: Mg(OH) ₂	界面活性剤の HBL値	PVDF系樹脂: 界面活性剤		塗工厚 (両面合計)		塗工量 (両面合計)		空孔率	ハニカム構造	セルの開口部の 平均径	水の接触角	目付	膜厚	ガーレ値	帯電減衰 半減期	電解液濡れ性	剥離強度
			質量比	質量比	μm	g/cm ²	%	度										
実施例B1	100:0	6.7	99.8:0.2	3.6	2.19	66	有り	4.2	129	7.93	12.7	993	275	4.0	0.88			
実施例B2	100:0	6.7	99.5:0.5	3.7	2.21	66	有り	4.1	129	7.95	12.8	825	274	3.9	1.02			
実施例B3	100:0	6.7	99:1	4.8	2.25	74	有り	4.0	128	7.99	13.9	716	270	4.0	0.39			
実施例B4	100:0	6.7	98:2	4.4	2.75	65	有り	4.3	126	8.54	13.5	774	263	3.8	0.30			
実施例B5	80:20	6.7	99:1	5.6	3.63	63	有り	4.0	124	9.36	14.6	697	268	3.6	1.25			
実施例B6	60:40	6.7	99:1	5.1	3.75	59	有り	4.0	124	9.48	14.2	795	267	3.7	1.26			
実施例B7	100:0	5.0	99:1	4.6	2.35	71	有り	3.7	130	8.09	13.7	766	270	3.8	0.42			
実施例B8	100:0	8.0	99:1	4.7	2.40	71	有り	4.4	125	8.14	13.8	742	267	3.8	0.38			
実施例B9	100:0	4.7	99:1	4.2	2.79	63	有り	3.6	128	8.63	13.3	1804	293	4.0	1.87			
実施例B10	100:0	6.7	表面に付与	4.6	2.70	67	有り	4.1	128	8.44	13.6	1260	280	4.0	0.84			
比較例B1	100:0	6.7	90:10	2.0	2.26	36	なし	0.2	97	8.00	11.1	5000以上	74	測定不能	測定不能			
比較例B2	100:0	6.7	99:1	6.3	3.51	69	なし	0.5	111	9.24	15.4	386	452	3.3	0.54			
比較例B3	40:60	6.7	99:1	5.2	3.75	60	なし	0.6	114	9.49	14.3	585	310	3.7	0.23			

[0149]

[表4]

	電池製造 効率	サイクル特性 (容量維持率)	正極との接着性		負極との接着性	
			接着力	均一性	接着力	均一性
実施例B1	A	91%	100	G1	100	G1
実施例B2	A	92%	100	G1	100	G1
実施例B3	A	94%	100	G1	100	G1
実施例B4	A	94%	100	G1	100	G1
実施例B5	A	95%	100	G1	100	G1
実施例B6	A	94%	100	G1	100	G1
実施例B7	A	93%	100	G1	100	G1
実施例B8	A	94%	100	G1	100	G1
実施例B9	A	86%	100	G1	100	G1
実施例B10	A	87%	100	G1	100	G1
比較例B1	A	72%	10	NG	15	NG
比較例B2	C	96%	100	G1	100	G1
比較例B3	B	95%	98	G1	98	G1

[0150] 2014年5月20日に出願された日本国出願番号第2014-104352号の開示、及び2014年8月21日に出願された日本国出願番号第2014-168462号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

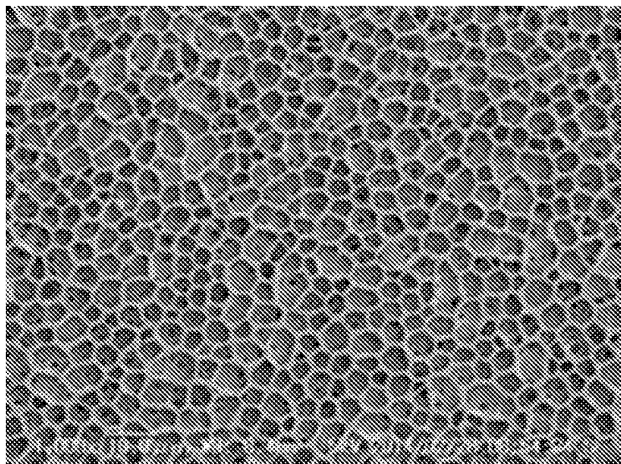
[0151] 本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

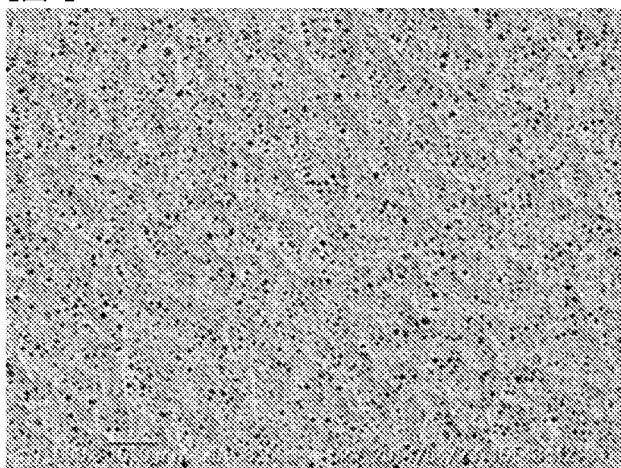
- [請求項1] 熱可塑性樹脂を含む多孔質基材と、
前記多孔質基材の片面又は両面に設けられた、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を含む多孔質層であって、該多孔質層の面垂直方向に開口したセルが該多孔質層の面方向に隣接して多数並んだ構造を有し、水の接触角が $115^{\circ} \sim 140^{\circ}$ である多孔質層と、
を備えた非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項2] 前記セルの開口部の平均径が $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ である、請求項1に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項3] 前記多孔質層の空孔率が $40\% \sim 80\%$ である、請求項1又は請求項2に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項4] 前記多孔質層上で測定した帯電減衰半減期が 300 秒以下である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項5] 電解液に浸したときに動的濡れ張力が 1.5 mN になるまでの時間が 10 秒以下である、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項6] 前記多孔質層が、HLB値が $5.0 \sim 8.0$ である界面活性剤をさらに含み、
前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂と前記界面活性剤とが前記多孔質層の内部において混在している、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項7] 前記多孔質層において、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂と前記界面活性剤との質量比が $99.9 : 0.1 \sim 95.0 : 5.0$ である、請求項6に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項8] 前記多孔質基材と前記多孔質層との間の剥離強度が $0.1 \text{ N/cm} \sim 2.0 \text{ N/cm}$ である、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の非水系二次電池用セパレータ。

- [請求項9] 前記多孔質層がフィラーをさらに含む、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項10] 前記多孔質層を前記多孔質基材の両面に有する、請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項11] 前記多孔質基材がポリエチレンを含むポリオレフィン微多孔膜である、請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項12] 前記多孔質基材がポリエチレンとポリプロピレンとを含むポリオレフィン微多孔膜である、請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の非水系二次電池用セパレータ。
- [請求項13] 請求項6～請求項12のいずれか1項に記載の非水系二次電池用セパレータを製造する方法であって、
ポリフッ化ビニリデン系樹脂とHLB値が5.0～8.0である界面活性剤とを溶媒に溶解させて得た溶液を多孔質基材の片面又は両面に塗工して塗工層を形成する工程と、
前記塗工層から前記溶媒を除去して多孔質層を形成する工程と、
を有する、非水系二次電池用セパレータの製造方法。
- [請求項14] 正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置された請求項1～請求項12のいずれか1項に記載の非水系二次電池用セパレータとを備え、リチウムのドーピング・脱ドーピングにより起電力を得る非水系二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/16(2006.01) i, H01M2/18(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M2/16, H01M2/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2012-104291 A (Sony Corp.), 31 May 2012 (31.05.2012), paragraphs [0021] to [0027], [0067], [0112] to [0123]; table 3; fig. 1 & US 2012/0115009 A1 & CN 102468465 A	1, 3, 8-12, 14 2 4-7, 13
Y	JP 2010-092881 A (Teijin Ltd.), 22 April 2010 (22.04.2010), claim 1; paragraph [0069]; table 6 & JP 2010-92882 A & JP 4575521 B2 & US 2011/0143185 A1 & WO 2010/021248 A1 & CN 102160211 A & KR 10-2011-0050517 A & TW 201027827 A	2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 2015 (13.07.15)

Date of mailing of the international search report

21 July 2015 (21.07.15)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

Zhuhai CosMX Battery Co. - EX1006

Zhuhai CosMX Battery Co. v. Ningde Ampere Tech. Ltd.

Page 43 of 46

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064224

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-023162 A (Teijin Ltd.), 03 February 2011 (03.02.2011), table 1 (Family: none)	2
A	JP 2012-227066 A (Sony Corp.), 15 November 2012 (15.11.2012), paragraphs [0047] to [0054]; fig. 2, 4 & US 2012/0268072 A1	1-14
A	JP 2009-070609 A (Sony Corp.), 02 April 2009 (02.04.2009), paragraphs [0047] to [0050]; fig. 4, 5 & US 2009/0011337 A1 & US 2013/0244081 A1 & CN 101339980 A & KR 10-2009-0004676 A	1-14
A	JP 2006-073221 A (Teijin Ltd.), 16 March 2006 (16.03.2006), claims; paragraphs [0014], [0037] to [0055] (Family: none)	1-14
A	JP 2010-195899 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 September 2010 (09.09.2010), paragraph [0054] (Family: none)	1-14
A	JP 2013-137984 A (Sony Corp.), 11 July 2013 (11.07.2013), fig. 4 & US 2013/0059192 A1 & CN 102983300 A	1-14
A	JP 2013-054972 A (Sony Corp.), 21 March 2013 (21.03.2013), fig. 4 (Family: none)	1-14

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 2009)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i, H01M2/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M2/16, H01M2/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2012-104291 A (ソニー株式会社) 2012.05.31, 段落 [0021] - [0027]、[0067]、[0112] - [0123]、[表 3]、[図 1] & US 2012/0115009 A1 & CN 102468465 A	1, 3, 8-12, 14 2 4-7, 13
Y	JP 2010-092881 A (帝人株式会社) 2010.04.22, [請求項 1]、段落 [0069]、[表 6] & JP 2010-92882 A & JP 4575521 B2 & US 2011/0143185 A1 & WO 2010/021248 A1 & CN 102160211 A & KR 10-2011-0050517 A & TW 201027827 A	2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山内 達人

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 3 4 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-023162 A (帝人株式会社) 2011. 02. 03, [表 1] (ファミリーなし)	2
A	JP 2012-227066 A (ソニー株式会社) 2012. 11. 15, 段落 [0047] - [0054]、[図 2]、[図 4] & US 2012/0268072 A1	1-14
A	JP 2009-070609 A (ソニー株式会社) 2009. 04. 02, 段落 [0047] - [0050]、[図 4]、[図 5] & US 2009/0011337 A1 & US 2013/0244081 A1 & CN 101339980 A & KR 10-2009-0004676 A	1-14
A	JP 2006-073221 A (帝人株式会社) 2006. 03. 16, [特許請求の範囲]、段落 [0014]、[0037] - [0055] (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2010-195899 A (住友化学株式会社) 2010. 09. 09, 段落 [0054] (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2013-137984 A (ソニー株式会社) 2013. 07. 11, [図 4] & US 2013/0059192 A1 & CN 102983300 A	1-14
A	JP 2013-054972 A (ソニー株式会社) 2013. 03. 21, [図 4] (ファミリーなし)	1-14

様式 PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2009年7月)